

10 / 532799

25 APR 2005

日 本 国 特 許 庁 PCT/JP03/13525  
JAPAN PATENT OFFICE

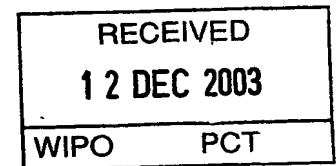
23.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2002年10月25日  
Date of Application:

出 願 番 号 特願2002-311361  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-311361]



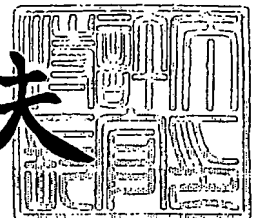
出 願 人 日本油脂株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P120549NAM

【提出日】 平成14年10月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/00

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県半田市花園町 5 - 4 - 6

    【氏名】 高村 真澄

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県岡崎市柱町神明 7 - 1

    【氏名】 内田 均

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県知多郡武豊町字六貫山 2 - 3 4

    【氏名】 山本 良樹

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県安城市箕輪町正福田 1 0 2

    【氏名】 杉浦 基之

【特許出願人】

    【識別番号】 000004341

    【氏名又は名称】 日本油脂株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100096840

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 後呂 和男

    【電話番号】 052-533-7181

【選任した代理人】

    【識別番号】 100097032

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 ▲高▼木 芳之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018898

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908081

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

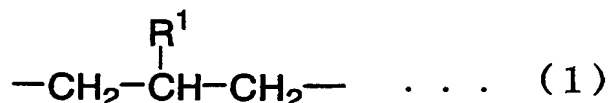
【発明の名称】 グラフト共重合体、それを含む組成物及びその成形体、並びにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントが、 $\beta$ 置換プロピル基を介して、ポリオレフィン樹脂セグメントの分子鎖中に懸垂された構造を有するグラフト共重合体。

【請求項 2】 前記  $\beta$ 置換プロピル基が、下記式 (1) で表されるものである、請求項 1 に記載のグラフト共重合体。

【化 1】



(式中  $\text{R}^1$  はフェニル基、シアノ基又はアルキルエステル基 ( $\text{—COOR}_m$ 、ここで  $\text{R}_m$  は炭素数 1～4 のアルキル基を表す) を表す。)

【請求項 3】 前記ポリオレフィン樹脂セグメントがポリプロピレン系樹脂セグメントである請求項 1 または 2 に記載のグラフト共重合体。

【請求項 4】 前記ポリオレフィン樹脂セグメントがオレフィン系エラストマーセグメントである請求項 1 または 2 に記載のグラフト共重合体。

【請求項 5】 前記ビニル重合体セグメントの含有量が 0.1～30 重量%であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のグラフト共重合体。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載のグラフト共重合体を含むグラフト共重合体組成物。

【請求項 7】 部分的に架橋されていることを特徴とする請求項 6 に記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項 8】 さらに滑剤を含有することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項 9】 請求項 6～8 のいずれかに記載のグラフト共重合体組成物を成形

して得られる成形体。

【請求項 10】 酸を有するビニルモノマーと、 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂とを反応させることによる、グラフト共重合体の製造方法。

【請求項 11】 酸を有するビニルモノマーと、 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂とを、30℃以上300℃以下の温度で加熱・混合して反応させることによる、グラフト共重合体の製造方法。

【請求項 12】 前記 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂が、ポリオレフィン樹脂に付加開裂型連鎖移動剤を反応させることによって製造されるものである、請求項 10 または 11 に記載のグラフト共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、極性材料との接着性や耐傷つき性に優れるグラフト共重合体、それを含む組成物及びその成形体、並びに、該グラフト共重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂の中でもポリオレフィン樹脂は、軽量、低コスト、成形性、耐薬品性、機械強度に優れるため、フィルム、繊維、成形材料として様々な用途に使用されている。

【0003】

しかしながら、ポリオレフィン樹脂は、極性が低くかつ分子間力が小さいことから、塗装性、極性材料との接着性や相溶性、耐傷つき性の点で劣っているという問題がある。

これらの問題を解決するため、一般に酸を有するビニルモノマーをグラフト化した共重合体が数多く提案されている。

【0004】

例えば、ポリオレフィン樹脂の接着性を向上させるため、カルボン酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントを、ポリプロピレン系樹

脂セグメントに直接結合したグラフト共重合体が提案されている（特許文献1参照）。

また、熱可塑性エラストマーの接着性及び耐傷つき性を向上させるため、カルボン酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントを、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴムセグメントに直接結合させたグラフト共重合体を、熱可塑性エラストマーに配合する方法が提案されている（特許文献2参照）。

#### 【0005】

しかしながら、特許文献1に開示されたグラフト共重合体や特許文献2に開示されたグラフト共重合体は、カルボン酸を有するビニルモノマーから形成されたビニル重合体セグメントがポリプロピレン系樹脂やエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴムに直接結合されているため、接着性及び耐傷つき性の向上効果が充分ではなく、さらなる改良が望まれていた。

#### 【0006】

また、これらに記載されたグラフト共重合体は、重合開始剤を用いてポリオレフィン樹脂にビニルモノマーを直接グラフト反応させる方法によって製造されるものであるが、グラフト反応時の反応性が低いことや、反応時にポリオレフィン樹脂の分解又は架橋などの副反応が生成すること等の問題から、これらの方法によって優れた物性を持つグラフト共重合体を得ることは難しいと考えられている。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特許第2885919号公報（第2～3頁）

##### 【特許文献2】

特公平2-51455号公報（第3頁）

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

この発明は、以上のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、極性材料との接着性及耐傷つき性に優れるグ

ラフト共重合体、それを含む組成物及びその成形体、並びに、該グラフト共重合体の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

以下に本発明を示す。

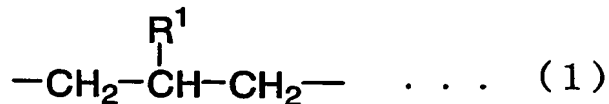
【0010】

(1) 酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントが、 $\beta$ 置換プロピル基を介して、ポリオレフィン樹脂セグメントの分子鎖中に懸垂された構造を有するグラフト共重合体。

(2) 前記 $\beta$ 置換プロピル基が、下記式(1)で表されるものである、上記(1)のグラフト共重合体。

【0011】

【化1】



(式中 $\text{R}^1$ はフェニル基、シアノ基又はアルキルエステル基( $-\text{COOR}_m$ 、ここで $\text{R}_m$ は炭素数1~4のアルキル基を表す)を表す。)

【0012】

(3) 前記ポリオレフィン樹脂セグメントがポリプロピレン系樹脂セグメントである上記(1)または(2)のグラフト共重合体。

(4) 前記ポリオレフィン樹脂セグメントがオレフィン系エラストマーセグメントである上記(1)または(2)に記載のグラフト共重合体。

(5) 前記ビニル重合体セグメントの含有量が0.1~30重量%であることを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかのグラフト共重合体。

【0013】

(6) 上記(1)~(5)のいずれかのグラフト共重合体を含むグラフト共重合体組成物。

(7) 部分的に架橋されていることを特徴とする上記(6)のグラフト共重合体組成物。

(8) さらに滑剤を含有することを特徴とする上記(6)または(7)に記載のグラフト共重合体組成物。

【0014】

(9) 上記(6)～(8)のいずれかに記載のグラフト共重合体組成物を成形して得られる成形体。

【0015】

(10) 酸を有するビニルモノマーと、 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂とを反応させることによる、グラフト共重合体の製造方法。

(11) 酸を有するビニルモノマーと、 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂とを、30℃以上300℃以下の温度で加熱・混合して反応させることによる、グラフト共重合体の製造方法。

(12) 前記 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂が、ポリオレフィン樹脂に付加開裂型連鎖移動剤を反応させることによって製造されるものである、上記(10)または(11)のグラフト共重合体の製造方法。

【0016】

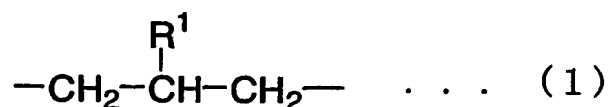
【発明実施の形態】

以下にこの発明について詳細に説明する。

本発明のグラフト共重合体は、酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントが、 $\beta$ 置換プロピル基、好ましくは下記一般式(1)の $\beta$ 置換プロピル基を介して、ポリオレフィン樹脂セグメントに懸垂された構造を有するものである。

【0017】

【化1】





(式中R<sub>1</sub>はフェニル基、シアノ基又はアルキルエステル基(—COOR<sub>m</sub>、ここでR<sub>m</sub>は炭素数1～4のアルキル基を表す)を表す。)

#### 【0018】

$\beta$ 置換プロピル基の具体例としては、例えば、2-フェニル-1-プロピル基、2-シアノ-1-プロピル基、2-メチルエステル-1-プロピル基、2-エチルエステル-1-プロピル基、2-プロピルエステル-1-プロピル基、2-ブチルエステル-1-プロピル基等が挙げられる。

中でも酸を有するビニルモノマーのグラフト化率が高いという観点から、2-フェニル-1-プロピル基が好ましい。

#### 【0019】

本発明におけるグラフト共重合体中に占める $\beta$ 置換プロピル基の量は、例えばグラフト共重合体の<sup>1</sup>H-NMRから求めた $\beta$ 置換基が結合しているメチン基の量から計算される。 $\beta$ 置換プロピル基の量は、グラフト共重合体中に0.1～15重量%の範囲であることが好ましい。 $\beta$ 置換プロピル基の量が、グラフト共重合体中に0.1重量%未満の場合、グラフト共重合体組成物の接着性、耐傷つき性などの性能が低下するため好ましくない。また $\beta$ 置換プロピル基の量が、グラフト共重合体中に15重量%を越える場合、ポリオレフィン樹脂としての特性が得られないため好ましくない。

#### 【0020】

本発明のグラフト共重合体を構成するポリオレフィン樹脂セグメントは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数が2以上の $\alpha$ -オレフィン(以下、 $\alpha$ -オレフィンと略す)の単独重合体、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体、 $\alpha$ -オレフィンと他のビニルモノマーとの共重合体、又はこれらの混合物である。

これらの中では、経済性の観点からポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂又はオレフィン系エラストマーが好ましく、オレフィン系エラストマーがより好ましい。

以下にそれぞれの樹脂について詳細に説明する。

**【0021】**

ポリエチレン系樹脂としては、ポリエチレンの単独重合体、ポリエチレンが80モル%以上の共重合体、又はその混合物が使用できる。

具体的には、超低密度ポリエチレン (VLDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、超高密度ポリエチレン (VHDPE) 等があげられる。

またこれらのポリエチレン系樹脂は、生産性の観点から通常0.01~100 g/10分のメルトフローレート (JIS K 7210:190℃、荷重2.16 kg)、0.88~0.98 g/cm<sup>3</sup> の密度 (ASTM D 1505) を有するものが好ましい。

**【0022】**

ポリプロピレン系樹脂としては、ポリプロピレンの単独重合体、ポリプロピレンが80モル%以上の共重合体、又はその混合物を使用できる。

中でもエチレン含有率として1~10重量%であるプロピレン-エチレンのランダム又はブロック共重合体が好ましい。

またこれらのポリプロピレン系樹脂は、生産性の観点から通常0.01~100 g/10分のメルトフローレート (JIS K 7210:230℃、荷重2.16 kg) を有するものが好ましい。

**【0023】**

オレフィン系エラストマーとしては、2種以上の $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム、又は $\alpha$ -オレフィンとビニルモノマーとの共重合体、及びこれらの混合物やその部分架橋物、更にはこれらとポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系などの結晶性ポリオレフィン樹脂との混合物であるオレフィン系熱可塑性エラストマーを使用できる。

具体的には、エチレン-プロピレン共重合体ゴム (EPR)、エチレン-ブテン共重合体ゴム (EBR)、エチレン-オクテン共重合体ゴム (EOR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM) 等のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムや、エチレン-酢酸ビニル共重合体ゴム (EVA)、エチレン-メタクリル酸共重合体 (EMA)、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合

体 (EGMA) 等があげられる。

ここでいうエチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM) のジエン成分としては、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン等の非共役ジエンや、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエンが挙げられる。

先述のオレフィン系エラストマーのうち、エチレン-プロピレン共重合体ゴム (EPR)、エチレン-ブテン共重合体ゴム (EBR)、エチレン-オクテン共重合体ゴム (EOR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM) 等のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムが好ましく、中でもエチレン-プロピレン共重合体ゴム (EPR)、エチレン-オクテン共重合体ゴム (EOR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM) がより好ましい。

#### 【0024】

本発明のグラフト共重合体を構成する、酸を有するビニルモノマーから形成されたビニル重合体セグメントは、酸を有するビニルモノマーが一分子以上重合した付加重合物である。

酸を有するビニルモノマーとしては、極性材料との接着性や相溶性、更には耐傷つき性の観点から、カルボン酸を有するビニルモノマー、カルボン酸無水物を有するビニルモノマー、スルホン酸を有するビニルモノマー、リン酸を有するビニルモノマーが好ましい。

#### 【0025】

カルボン酸を有するビニルモノマーとしては、具体的に、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸等が挙げられる。

#### 【0026】

カルボン酸無水物を有するビニルモノマーとしては、具体的に、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物等が挙げられる。

## 【0027】

スルホン酸を有するビニルモノマーとしては、具体的には、(メタ) アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、(メタ) アクリル酸4-スルホブチル、(メタ) アリルオキシベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

## 【0028】

リン酸を有するビニルモノマーとしては、具体的にはリン酸エチレングリコール(メタ) アクリル酸エステル、リン酸ジエチレングリコール(メタ) アクリル酸エステル、リン酸ポリエチレングリコール(メタ) アクリル酸エステル等が挙げられる。

## 【0029】

これらの酸を有するビニルモノマーの中で、本発明においては、グラフト共重合体中の酸含有率の観点から、カルボン酸又はカルボン酸無水物を有するビニルモノマーの使用がより好ましく、特に無水マレイン酸の使用が最も好ましい。

また、これらの酸を有するビニルモノマーは、単独で用いても、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0030】

本発明におけるグラフト共重合体中に占める、酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントの量は、例えば、FT-IRから求めた酸の赤外吸収スペクトルのピーク高さから計算することができる。

酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントの量は、グラフト共重合体中に0.1～30重量%の範囲であることが好ましく、1～20重量%がより好ましい。酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントの量が、グラフト共重合体中に0.1重量%未満の場合、グラフト共重合体組成物の接着性、耐傷つき性などの性能が低下するため好ましくない。また酸の量が、グラフト共重合体中に30重量%を越える場合、ポリオレフィン樹脂としての特性が得られないため好ましくない。

## 【0031】

また本発明におけるグラフト共重合体の分子量は、高温GPCによるスチレン

換算した数平均分子量として1,000～10,000,000の範囲にあることが好ましく、2,000～5,000,000の範囲にあることがより好ましい。

数平均分子量が1,000未満の場合、機械的物性が低下するため好ましくない。また数平均分子量が10,000,000を越える場合、改質効果が不十分となり好ましくない。

#### 【0032】

本発明のグラフト共重合体は、グラフト共重合体を製造する際に副生する化合物、即ちグラフト化されていないポリオレフィン樹脂や酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体や、ポリオレフィン樹脂の分解物やゲルを含んでいてもよい。

#### 【0033】

本発明のグラフト共重合体を含むグラフト共重合体組成物には、二種以上のグラフト共重合体を含めることもできる。

中でも、ポリプロピレン系樹脂セグメントと酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントとからなるグラフト共重合体と、オレフィン系エラストマーセグメントと酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントとからなるグラフト共重合体との混合物が好ましい。なぜならこの組み合わせによる組成物は、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーと呼ばれる新たな分野で注目されているように、樹脂とゴムとの中間の性質を示すからである。

#### 【0034】

本発明のグラフト共重合体組成物には、酸の量を調節する目的で、新たにポリオレフィン樹脂を添加することができる。

また、ポリオレフィン樹脂の添加により、グラフト共重合体をグラフト共重合体組成物中に均一に分散させることができ、グラフト共重合体組成物の塗装性、異種材料との接着性、耐傷つき性及び耐摩耗性を向上させることができる。

この際に添加するポリオレフィン樹脂としては、先述したポリオレフィン樹脂及びその混合物を用いることができる。

## 【0035】

グラフト共重合体とポリオレフィン樹脂との混合比率（グラフト共重合体／ポリオレフィン樹脂）は、 $99.5/0.5 \sim 0.5/99.5$  の範囲で任意に変量できる。

特に経済性の観点から、前記混合比率は  $50/50 \sim 0.5/99.5$  が好ましい。

グラフト共重合体組成物中に占めるグラフト共重合体の重量比率が 0.5% 未満の場合、グラフト共重合体組成物の耐傷つき性や耐摩耗性が低下し、好ましくない。一方、グラフト共重合体組成物中に占めるポリオレフィン樹脂の重量比率が 0.5% 未満の場合には、先述のようなポリオレフィン添加による改質効果が得られにくい。

## 【0036】

本発明のグラフト共重合体組成物は、耐傷つき性や耐摩耗性を向上させる目的で、部分的に架橋させることが好ましい。

架橋の方法としては、グラフト共重合体組成物中の酸を利用して、金属塩又は有機アミンを用いて、イオン結合によって分子内及び分子間を架橋する方法と、グラフト共重合体組成物中のポリオレフィン樹脂セグメントを利用して、有機過酸化物や硫黄を用いて、共有結合によって分子内及び分子間を架橋する方法のいずれかまたはそれらを組み合わせる方法が挙げられる。

## 【0037】

イオン結合によって架橋する方法で用いられる金属塩の種類としては、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩、リチウム塩、アルミニウム塩等が挙げられる。

また有機アミンの種類としては  $n$ -ヘキシルアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

中でも成形性、耐傷つき性及び耐摩耗性の観点から、金属塩の使用が好ましく、マグネシウム塩、亜鉛塩の使用がより好ましい。

## 【0038】

また、グラフト共重合体組成物中の酸を金属塩又は有機アミンにて中和する方

法としては、グラフト共重合体を製造する前に、酸を有するビニルモノマーを金属塩又は有機アミンで中和する方法や、グラフト反応後にグラフト共重合体中の酸を金属塩又は有機アミンで中和する方法や、グラフト共重合体にさらにポリオレフィン樹脂を混合した後に金属塩又は有機アミンで中和する方法などが考えられるが、これらのいずれの方法によってもよい。

#### 【0039】

金属塩又は有機アミンの添加量としてはグラフト共重合体組成物の酸に対して等モルを上限とする。

#### 【0040】

共有結合によって架橋する方法で用いる有機過酸化物の具体例としては、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシネ-3等のジアルキルペルオキシド類や、1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン等のペルオキシケタール類や、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシマレイン酸等のペルオキシエステル類や、メチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド等のケトンペルオキシド類や、クメンヒドロキペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、パラメンタンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類や、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド類や、イソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート類等が挙げられる。

中でも、グラフト共重合体組成物の耐傷つき性、耐摩耗性、引っ張り特性を向上させるという観点から、ジアルキルペルオキシド類のジクミルペルオキシド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン及び2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシネ-3が好ましい。

#### 【0041】

共有結合によって架橋する方法で用いる硫黄の具体例としては、例えば、不溶性硫黄、コロイド状硫黄等の単体硫黄の他にテトラメチルチウラムジスルフィド、4, 4-ジチオビスモルホリン等の有機硫黄ドナーが挙げられる。

なかでも汎用性及び経済性の面から、不溶性硫黄、コロイド状硫黄等の単体硫黄がより好ましい。

#### 【0042】

ここで架橋剤を添加する際の添加量は、グラフト共重合体組成物100重量部に対し10重量部以下であり、より好ましくは0.1重量部以上5重量部以下である。架橋剤の添加量が10重量部を越えると、グラフト共重合体組成物の成形性が悪化するため好ましくない。

#### 【0043】

本発明のグラフト共重合体組成物には、特に耐傷つき性、耐摩耗性、引っ張り特性をさらに向上させる目的で、有機過酸化物、硫黄等の架橋剤で架橋する際に、さらに架橋助剤を添加することができる。

#### 【0044】

架橋助剤としては、有機過酸化物で架橋する際に用いられるビニルモノマーの二量体又は三量体、または硫黄で架橋する際に用いられる架橋促進剤、活性剤、遅延剤を使用することができる。

#### 【0045】

ビニルモノマーの二量体又は三量体の具体例としては、例えば、ジビニルベンゼン（オルト体、メタ体、パラ体）等のスチレン系ジビニル単量体や、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等のジ若しくはトリ（メタ）アクリレート系ビニル単量体や、及びジアリルフタレート等のジアリル系単量体が挙げられる。

中でも、スチレン系ジビニル単量体では、ジビニルベンゼン（オルト体、メタ



体、パラ体いずれかに限定されない)、ジ若しくはトリ(メタ)アクリレート系ビニル単量体では、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートが好ましい。

これらは、単独で、あるいは二種以上を混合して使用することができる。

#### 【0046】

架橋促進剤の具体例としては、例えばスルフェンアミド、ベンゾチアゾール、グアニジン、ジチオカルバミン酸等が挙げられる。

活性剤の具体例としては、例えば酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の金属酸化物、ステアリン酸等の脂肪酸等が挙げられる。

遅延剤の具体例としては、例えば、無水フタル酸、サリチル酸等の酸や、N-ニトロソジフェニルアミン等のニトロソ化合物等が挙げられる。

これらは、求められる物性に応じて適宜使用することができ、また単独あるいは二種以上を混合して使用することができる。

#### 【0047】

ここで架橋助剤を添加する際の添加量は、グラフト共重合体組成物100重量部に対し10重量部以下であり、より好ましくは0.1重量部以上5重量部以下である。架橋助剤の添加量が10重量部を越えると、グラフト共重合体組成物の成形性が悪化するため好ましくない。

#### 【0048】

本発明のグラフト共重合体組成物には、特に耐傷つき性、耐摩耗性をさらに向上させる目的で、滑剤を添加することができる。

#### 【0049】

滑剤の具体例としては、流動パラフィン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の炭化水素系、ステアリン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸等の脂肪族系、ステアリルアルコール等の高級アルコール系、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等のアミド系、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド等のエステル系、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシ

ウム等の金属石鹸、シリコンオイル等のシリコン系、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル等のアルキレングリコール系等が挙げられ、特に、アミド系、シリコン系、アルキレングリコール系が好ましい。

#### 【0050】

滑剤の添加量は、グラフト組成物100重量部に対し0.1重量部以上30重量部以下であることが望ましい。30重量部を越えるとポリオレフィン樹脂としての特性が得られなくなり、0.1重量部未満では、耐傷つき性、耐磨耗性の向上効果が認められない。

#### 【0051】

さらに本発明のグラフト共重合体組成物には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、必要に応じてハロゲン化スチレン等のハロゲン含有化合物や燐化合物等の難燃剤、炭素繊維やマイカ、タルク等の強化充填剤、フェノール系やチオエーテル系、燐系等の酸化防止剤、フタル酸エステル系、アジピン酸エステル系、リン酸エステル系エポキシ系、ポリエステル系、鉱物油系等の可塑剤、安定剤、分散剤、発泡剤、紫外線防止剤、着色剤などを含有させることができる。

#### 【0052】

次に、本発明のグラフト共重合体の製造方法について説明する。

本発明のグラフト共重合体は、酸を有するビニルモノマーと、 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂とを反応させることにより製造することができる。

#### 【0053】

ここで、 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂には、例えば、付加開裂型連鎖移動剤がポリオレフィン樹脂中に発生させたポリオレフィン分子のポリマーラジカルに反応した後、付加開裂型連鎖移動剤の骨格から三級ラジカルが脱離した残鎖として生じるものを使用することができる。

#### 【0054】

$\beta$ 置換プロペニル基の具体例としては、例えば、2-フェニルー1-プロペニル基、2-シアノー1-プロペニル基、2-メチルエステルー1-プロペニル基

、2-エチルエステル-1-プロペニル基、2-プロピルエステル-1-プロペニル基、2-ブチルエステル-1-プロペニル基等が挙げられる。

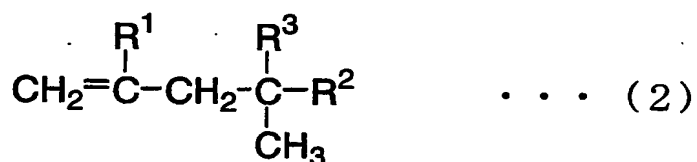
中でもポリオレフィン主鎖の切断を抑制する観点から2-フェニル-1-プロペニル基が好ましい。

#### 【0055】

また、上記付加開裂型連鎖移動剤は特に限定されるものではなく、付加開裂型の性質を持つ公知の連鎖移動剤の全てを使用することができるが、中でも下記一般式(2)で表される付加開裂型連鎖移動剤の使用が好ましい。

#### 【0056】

#### 【化2】



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はフェニル基、シアノ基又はアルキルエステル基(—COOR<sub>m</sub>、ここでR<sub>m</sub>は炭素数1～4のアルキル基を表す)、R<sup>3</sup>は水素基又はメチル基を表す。)

#### 【0057】

付加開裂型連鎖移動剤の具体例としては、例えば、2,4-ジフェニル-1-ペンテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、2-フェニル-4-シアノ-1-ペンテン、2-フェニル-4-シアノ-4-メチル-1-ペンテン、 $\alpha$ -(2-メチルプロパン酸メチル)スチレン、 $\alpha$ -(2-メチルプロパン酸エチル)スチレン、 $\alpha$ -(2-メチルプロパン酸プロピル)スチレン、 $\alpha$ -(2-メチルプロパン酸ブチル)スチレン、 $\alpha$ -(2,2-ジメチルプロパン酸メチル)スチレン、 $\alpha$ -(2-フェニルプロピル)アクリロニトリル、 $\alpha$ -(2-メチル-2-フェニルプロピル)アクリロニトリル、2,4-ジシアノ-1-ペンテン、2,4-ジシアノ-4-メチル-1-ペンテン、 $\alpha$ -(2-メチルプロパン酸メチル)アクリロニトリル、 $\alpha$ -(2,2-ジメチルプロパン酸メチル)アクリロニトリル、 $\alpha$ -(2-フェニルプロピル)アクリ

ル酸メチル、 $\alpha$ -(2-メチル-2-フェニルプロピル)アクリル酸メチル、 $\alpha$ -(2-シアノプロピル)アクリル酸メチル、 $\alpha$ -(2-メチル-2-シアノプロピル)アクリル酸メチル、 $\alpha$ -(2-メチルプロパン酸メチル)アクリル酸メチル、 $\alpha$ -(2,2-ジメチルプロパン酸メチル)アクリル酸メチル等が挙げられる。

#### 【0058】

中でも $\beta$ 置換プロペニル基の導入率の観点から、一般式(1)中のR1がフェニル基である付加開裂型連鎖移動剤が好ましく、特に経済性の観点から、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン及び2-フェニル-4-シアノ-4-メチル-1-ペンテンがより好ましい。

#### 【0059】

ここで用いる付加開裂型連鎖移動剤の添加量は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.2~40重量部が好ましく、0.5~20重量部がより好ましい。

付加開裂型連鎖移動剤の添加量が0.2重量部未満では、酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントとのグラフト共重合体組成物の接着性や耐傷つき性が低下するため好ましくない。一方、付加開裂型連鎖移動剤の添加量が40重量部を越えるとポリオレフィン樹脂としての特性が得られないため好ましくない。

#### 【0060】

$\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィンを製造する際には、ラジカル重合開始剤やラジカル捕捉剤を併用することができる。

ここで、ラジカル重合開始剤やラジカル捕捉剤としては、 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂と酸を有するビニルモノマーとを共重合する際に使用できるものとして後述するような化合物を用いることができる。

#### 【0061】

本発明のグラフト共重合体は、 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂に、酸を有するビニルモノマーを反応させることによって得ることができる。これらを反応させる方法は、特に限定されるものではなく、 $\beta$ 置換プロペニル

基ペンダントポリオレフィン樹脂及び酸を含有するビニルモノマー等を十分に混合して反応させられる限り、いかなる方法によってもよい。

例えば、紫外線照射などによって行うこともできるが、反応効率の観点から、加熱・混合によって反応させる方法が最も好ましい。

#### 【0062】

$\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂と、酸を有するビニルモノマーとを加熱により反応させる際には、ラジカル重合開始剤の存在下で反応させることが好ましい。ここで使用できるラジカル重合開始剤としては、ラジカルを発生する公知の化合物の全てが含まれる。

#### 【0063】

ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルペルオキシド類や、1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン等のペルオキシケタール類や、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシマレイン酸等のペルオキシエステル類や、メチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド等のケトンペルオキシド類や、クメンヒドロキペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、パラメンタンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類や、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド類や、イソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート類や、過硫酸アンモン、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩や、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。

#### 【0064】

中でも、グラフト共重合体中の酸の導入率が向上するという観点から、ジアルキルペルオキシド類のジクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペル

オキシ) ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン及び2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキシ-3が好ましい。

#### 【0065】

ここでラジカル重合開始剤の添加量は、 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂100重量部に対し10重量部以下であり、より好ましくは0.1～5重量部である。ラジカル重合開始剤の添加量が10重量部を越えると、 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の崩壊や架橋が起こり易くなるため好ましくない。

#### 【0066】

$\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂に酸を有するビニルモノマーを添加した後、加熱混合する際において、ゲル化又は樹脂の劣化を防止する目的でラジカル捕捉剤を使用することが好ましい。

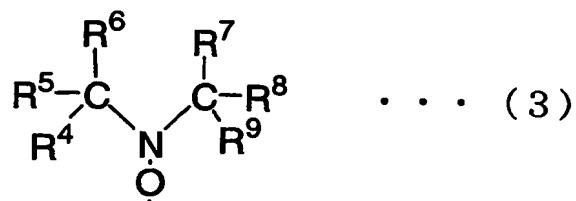
ラジカル捕捉剤の具体例としては、例えば、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、テトラキス-[メチレン-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン等の1次酸化防止剤や、ジラウリルチオージプロピオネート、ジステアリルチオージプロピオネート、トリスノニルフェニルホスファイト等の2次酸化防止剤や、ニトロキシド化合物(f)が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上を併用して用いる。

#### 【0067】

中でも、グラフト共重合体を得る際にゲル化を効率よく抑制できる点で、下記一般式(3)～(5)で示されるニトロキシド化合物はより好ましい。

#### 【0068】

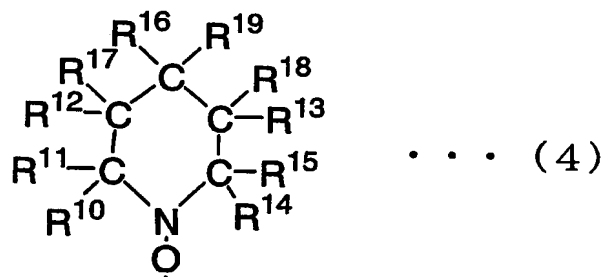
## 【化3】



(式中、R 4、R 5、R 8、R 9 は直鎖若しくは分岐したアルキル基、芳香族置換アルキル基、芳香族基、又はアルキル置換芳香族基を示す。また、R 6、R 7 は直鎖若しくは分岐したアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、シアノ基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ニトロ基、スルホン酸基、リン酸基、又は芳香族基を示す。)

【0069】

## 【化4】

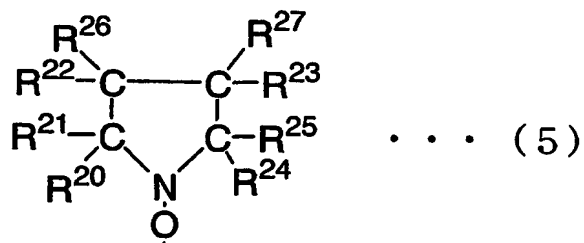


(式中、R 10、R 11、R 14、R 15 は直鎖若しくは分岐したアルキル基、芳香族置換アルキル基、芳香族基、又はアルキル置換芳香族基を示す。)

また、R 12、R 13、R 16、R 17、R 18、R 19 は直鎖若しくは分岐したアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、シアノ基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ニトロ基、スルホン酸基、リン酸基、又は芳香族基を示す。)

【0070】

【化5】



(式中、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup> は直鎖若しくは分岐したアルキル基、芳香族置換アルキル基、芳香族基、又はアルキル置換芳香族基を示す。

また、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup> は直鎖若しくは分岐したアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、シアノ基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ニトロ基、スルホン酸基、リン酸基、又は芳香族基を示す。)

## 【0071】

前記の式(3)で示されるニトロキシド化合物の具体例としては、例えば、ジ-*n*-ブチルニトロキシド、ジ(1-ヒドロキシプロピル)ニトロキシド、ジ(2-ヒドロキシプロピル)ニトロキシド、ジ(2-アミノプロピル)ニトロキシド、ジ(2-スルホニルプロピル)ニトロキシド、ジ(2-カルボニルプロピル)ニトロキシド、ジ(2-シアノプロピル)ニトロキシド、N-*n*-ブチル-1-ジエチルホスホン-2, 2-ジメチルプロピルニトロキシド等が挙げられる。

## 【0072】

また、式(4)で示されるニトロキシド化合物の具体例としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-5-ヒドロキシピペリジニル-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-5-スルホニルピペリジニル-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-5-アミノピペリジニル-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-5-カルボキシピペリジニル-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-5-シアノピペリジニル-1-オキシなどが挙げられる。



## 【0073】

また、一般式(5)で示されるニトロキシド化合物の具体例としては、例えば、2, 5-ジメチル-2, 5-ジフェニルピロリジル-1-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジニル-1-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-ヒドロキシピロリジニル-1-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-スルホニルピロリジニル-1-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-アミノピロリジニル-1-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-カルボキシピロリジニル-1-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-シアノピロリジニル-1-オキシ、2, 2, 3, 5, 5-ペンタメチルピロリジル-1-オキシ、2, 2, 3, 5, 5-ヘキサメチルピロリジル-1-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-フェニルピロリジル-1-オキシ等が挙げられる。

## 【0074】

上述のニトロキシド化合物の中では、ジ-*t*-ブチルニトロキシド、*N*-*t*-ブチル-1-ジエチルホスホン-2, 2-ジメチルプロピルニトロキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジフェニルピロリジル-1-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジニル-1-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-ヒドロキシピロリジニル-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-5-ヒドロキシピペリジニル-1-オキシが好ましく挙げられ、ジ-*t*-ブチルニトロキシド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-5-ヒドロキシピペリジニル-1-オキシがより好ましいものとして挙げられる。

## 【0075】

ここでニトロキシド化合物の添加量は、 $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂100重量部に対し10重量部以下であり、より好ましくは0.1～5重量部である。ニトロキシド化合物の添加量が10重量部を越えると、グラフト共重合体中の酸導入率が低下するため好ましくない。

## 【0076】

本発明における  $\beta$  置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂に酸を有するビニルモノマーを反応させる際、ラジカル重合開始剤とラジカル捕捉剤を組み合わせ、加熱する方法は、反応効率と樹脂のゲル化又は劣化防止の観点からより好ましい組み合わせである。

#### 【0077】

$\beta$  置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂に酸を有するビニルモノマーを添加した後、加熱混合する際において、グラフト共重合体中の酸導入率の向上、及びグラフト共重合体中の酸を含有するビニルモノマーの重合体の鎖長を長くするという観点から、ビニルモノマーを併用して共重合させることもできる。

#### 【0078】

ここで、ビニルモノマーの具体例としては、例えば、単官能のスチレン、*p*-メチルスチレン、クロルメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系ビニル単量体や、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-イソシアネートエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル等のエステル基含有ビニル単量体や、酢酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体や、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、(メタ)アクリル酸等のカルボン酸若しくは無水カルボン酸含有ビニル単量体や、ジビニルベンゼン(オルト体、メタ体、パラ体)等のスチレン系ジビニル単量体や、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,

6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等のジ若しくはトリ(メタ)アクリレート系ビニル単量体や、及びジアリルフタレート等のジアリル系単量体が挙げられる。

#### 【0079】

中でも、グラフト共重合体中の酸導入率の観点から、フェニル骨格を有するスチレン、p-メチルスチレン、クロルメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系ビニル単量体、ジビニルベンゼン(オルト体、メタ体、パラ体いずれかに限定されない)等のスチレン系ジビニル単量体や、及びジアリルフタレートが好ましい。

これらは単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0080】

$\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂に酸を有するビニルモノマーを反応させるには、例えば、押出成形機、バンバリーミキサー、ニーダー、ニーダールーダー等を用いて反応させる溶融混練法や、溶解可能な溶媒を用いて均一な溶液とした状態で反応させる溶液反応法や、パウダー、シート等の状態で反応させる固層反応法等いずれの方法でも製造できる。

このうち、簡便性、経済性の観点から、溶融混練法がより好ましい方法である。

#### 【0081】

また、反応温度は、20℃以上が好ましい。

ここで、より好ましい温度範囲は、ラジカル重合開始剤を添加する場合には、30～300℃であり、ラジカル重合開始剤を添加しない場合には、100～300℃である。

ラジカル重合開始剤を添加する場合に30℃未満であると、反応速度が遅くなり過ぎる傾向にある。同様にラジカル重合開始剤を添加しない場合に100℃未満であると、反応速度が遅くなり過ぎる傾向にある。

一方、いずれの場合も反応温度が300℃を越えると重合速度が速くなりすぎて、その制御が難しくなる傾向にある。

**【0082】**

本発明のグラフト共重合体を含むグラフト共重合体組成物は、これを所定形状に成形することにより成形体を得られる。グラフト共重合体組成物の成形法としては、一般に使用される熱可塑性樹脂の成形機で成形することが可能であって、カレンダー成形法、発泡成形法、押出成形法、射出成形法、真空成形法、ブロー成形法などを挙げることができる。

**【0083】**

成形体としては、シート、フィルム、チューブ等の押出成形体、熱成形体、中空成形体、発泡体、射出成形体等を挙げることができる。さらこの成形体にウレタン系エラストマーをラミネートしたものや、ウレタン塗料をグラビア印刷した多層の成形フィルム、プライマー、塗料主剤、ハードコートを塗装した成形体などを挙げることができる。成形体の具体例として、例えば車両用のウェザーストリップ、モール、マッドガード、表皮材、インスツルメントパネル、パンパー等が挙げられる。

**【0084】****【実施例】**

次に、実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。尚これらの例において、「部」や「%」とあるのは、特に断りの無い限り、すべて「重量部」および「重量%」を意味する。

**【0085】**

また各例中の各測定項目は以下の方法に従って行った。

**(1) メルトフローレート**

JIS K 7210 (190℃、荷重2.16kg) に準じてメルトフローレート (表中、MFRと略記) の測定を行った。

**(2) ゲル分率**

ソックスレー抽出器中に $\beta$ プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂若しくはグラフト共重合体1g、及びシクロヘキサン180gとジメチルホルムアミド20gの混合物100gを入れた後、溶媒の沸点温度で24時間をかけて抽出を行った。

そして円筒濾紙中からシクロヘキサンとジメチルホルムアミドを取り除いて得られる抽出残分の重量 (g) と抽出前のサンプルの重量 (g) とからゲル分率 {ゲル分率 (%) = [(抽出残分の重量 (g)) / (抽出前のサンプルの重量 (g))] × 100} を求めた。

#### 【0086】

(3)  $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂中の  $\beta$ 置換プロペニル基の懸垂量

$\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂 1 g をシクロヘキサン 200 g に添加し、70℃の温度で溶解させた後、アセトン 600 g に滴下して再沈殿させた。

沈殿物を濾別・乾燥させたものを、重シクロヘキサンに溶解後、<sup>1</sup>H-NMRを用いて、以下に示す方法で  $\beta$ 置換プロペニル基の懸垂量 (%、表中、懸垂量と略記) を定量した。

#### 【0087】

例えば、<sup>1</sup>H-NMR測定において、検出される  $\beta$ 置換プロペニル基 (置換基がフェニル基の場合) は、以下に帰属される。

- 2. 8 ppm ; メチレンプロトン
- 4. 7 と 5. 1 ppm ; メチレン二重結合のプロトン
- 7. 0 ~ 7. 2 ppm ; ベンゼン環プロトン

従って、メチレン二重結合のプロトンの積算面積 (A) とポリオレフィン成分のエチレン又はプロピレンから誘導されるメチレンプロトン (1. 3 ppm) またはメチルプロトン (0. 8 ~ 0. 9 ppm) の積算面積 (B) との比、及びポリオレフィン樹脂成分中のエチレン又はプロピレンのモル分率 (C) から、ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中のメチレン二重結合のモル数 ( $M_d = A \times C / B$ ) を求めることができる。

#### 【0088】

ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中のメチレン二重結合のモル数 ( $M_d$ ) と  $\beta$ 置換プロペニル基の分子量 ( $M_p$ ) との積 ( $M_d \times M_p$ ) をポリオレフィン樹脂のモル分子量 ( $M_w$ ) で割る ( $M_d \times M_p / M_w$ ) ことによって、 $\beta$ 置換プロペニ

ル基の懸垂量 ( $\beta$ 置換プロピル基の懸垂量 (%)) =  $M_d \times M_p / M_w = \{A \times C \times M_p / (B \times M_w)\} \times 10$

0) を求めることができる。

#### 【0089】

(4) グラフト共重合体中の  $\beta$  置換プロピル基の懸垂量

グラフト共重合体 1 g をシクロヘキサン 180 g とジメチルホルムアミド 20 g の混合物 200 g に添加し、70℃の温度で溶解させた後、アセトン 600 g に滴下して再沈殿させた。

沈殿物を濾別・乾燥させたものを、重シクロヘキサンに溶解後、 $^1\text{H-NMR}$  を用いて、以下に示す方法で  $\beta$  置換プロピル基の懸垂量 (%、表中、懸垂量と略記) を定量した。

#### 【0090】

例えば、 $^1\text{H-NMR}$  測定において、検出される  $\beta$  置換プロピル基 (置換基がフェニル基の場合) は、以下に帰属される。

- 2. 8 p p m ; メチレンプロトン
- 3. 7 p p m ; メチンプロトン
- 7. 0 ~ 7. 2 p p m ; ベンゼン環プロトン

従って、メチンプロトンの積算面積 (a) とポリオレフィン成分のエチレン又はプロピレンから誘導されるメチレンプロトン (1. 3 p p m) またはメチルプロトン (0. 8 ~ 0. 9 p p m) の積算面積 (b) との比、及びポリオレフィン樹脂成分中のエチレン又はプロピレンのモル分率 (c) から、ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中のメチンプロトンのモル数 ( $M_m = a \times c / b$ ) を求めることができる。

#### 【0091】

ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中のメチンプロトンのモル数 ( $M_m$ ) と  $\beta$  置換プロピル基の分子量 ( $M_q$ ) との積 ( $M_m \times M_q$ ) をポリオレフィン樹脂のモル分子量 ( $M_w$ ) で割る ( $M_m \times M_q / M_w$ ) ことによって、 $\beta$  置換プロピル基の懸垂量 ( $\beta$  置換プロピル基の懸垂量 (%)) =  $M_m \times M_q / M_w = \{a \times c \times M_q / (B \times M_w)\} \times 100$  を求めることができる。

## 【0092】

## (5) 酸の含有量及び反応率

グラフト共重合体 1 g をシクロヘキサン 180 g とジメチルホルムアミド 20 g の混合物 200 g に添加し、70℃の温度で2時間攪拌してグラフト共重合体を溶解させた後、アセトン 600 g に滴下して再沈殿させた。

沈殿物を濾別・乾燥させたものを熱プレス (230℃、5 MPa) することにより厚さ 0.2 mm のフィルムを作成した。

## 【0093】

赤外吸収スペクトルにより、カルボン酸、無水カルボン酸、硫酸、リン酸に帰因するピーク (カルボン酸: 1710~1730 cm<sup>-1</sup>、無水カルボン酸: 1760~1780 cm<sup>-1</sup>、硫酸: 1010~1080 cm<sup>-1</sup>、リン酸: 1180~1240 cm<sup>-1</sup>) の吸光度を測定し、検量線法により導入された酸又は酸無水物の含有量 (%) を計算した。

そしてグラフト反応率 (グラフト反応率 (%) = {グラフト共重合体に導入された酸又は酸無水物の含有量 (%) / 仕込み酸又は酸無水物の含有量 (%)} × 100) を求めた。

ここで仕込み酸又は酸無水物の含有量 (%) とは、酸又は酸無水物を含有するビニルモノマーと  $\beta$  プロペニル基含有ポリオレフィン樹脂を反応させる際に、仕込んだ酸又は酸無水物を含有するビニルモノマーと  $\beta$  プロペニル基含有ポリオレフィン樹脂との総量に対する酸又は酸無水物を含有するビニルモノマーの含有量 (%) のことである。

## 【0094】

(6) 硬度: グラフト共重合体およびグラフト共重合体組成物を用い、J I S K 6253 に準拠して硬度の測定を行った。

## 【0095】

(7) 密着性: グラフト共重合体およびグラフト共重合体組成物を 220℃、10 MPa で2分間加熱圧縮成形して、厚さ 2 mm、一辺 80 mm の正方形プレート状の成形品を成形し、それを脱脂処理した厚さ 0.1 mm の鏡面仕上げアルミ板二枚で挟み込み、200℃、10 MPa で2分間加熱圧縮成形して、樹脂厚み

0. 8 5 mmのアルミ成形品を作成した。

それを幅 2 5 mmでカッティングし、2 3℃、湿度 5 0 %の条件下で 2 4 時間常態調整した後、オートグラフ（島津製作所（株）製 A G S - H 5 0 0 N）を用いて試験距離 6 0 mm、引っ張り速度 5 0 mm／分で Tピール強度を測定した。

#### 【 0 0 9 6 】

（8）耐傷つき性：グラフト共重合体およびグラフト共重合体組成物の成形品（厚さ 2 mm、一辺 1 2 0 mmの正方形プレート）を成形し、その傷つき性を以下に示す 3 つの方法で評価した。

##### 耐スクラッチ性能

スクラッチテスター（（株）東洋精機製作所製）を用い、刃に任意の荷重をかけて引っ掻き、試験片に初めて傷がつく最小荷重を測定した。

##### 耐エリクセン性能

引っ掻き硬度計（（株）エリクセン製モデル 3 1 8）を用い、0. 5 mm  $\phi$  のボールに任意の荷重をかけて引っ掻き、試験片に初めて傷がつく最小荷重を測定した。

##### 耐摩耗性能

学振式堅牢摩耗試験機（（株）安田製）を用い、1 0 mm  $\phi$  の面に重さ 1 0 0 0 g の荷重を載せ、カナキン 3 号布により 1 0 0 回往復摩耗させた後の試験片表面を目視にて観察し、下記評価基準で評価した。

4：傷の幅が 0. 0 ～ 0. 5 mm（0 ～ 5 %）である場合

3：傷の幅が 0. 6 ～ 2. 5 mm（6 ～ 5 0 %）である場合

2：傷の幅が 2. 6 ～ 9. 5 mm（5 1 ～ 9 5 %）である場合

1：傷の幅が 9. 6 ～ 1 0. 0 mm（9 6 ～ 1 0 0 %）である場合

#### 【 0 0 9 7 】

（9）引っ張り試験：グラフト共重合体およびグラフト共重合体組成物の成形品（厚さ 2 mm、一辺 1 2 0 mmの正方形プレート）を作成し、J I S K 6 2 5 1 に準拠して引っ張り試験を行った。

#### 【 0 0 9 8 】



以下の実施例、比較例及び表中の略記号は次の物質を示す。

PP: ブロックポリプロピレン (商品名: ジェイアロマーPB370A、サンアロマー (株) 製)

PE: ポリエチレン (商品名: スミカセンG401、住友化学 (株) 製)

EPR: エチレン-プロピレン共重合体ゴム (商品名: EP02P、(株) JSR製)

EPDM: エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (商品名: EP57P、ジェイエスアール (株) 製)

MAN変性PP: マレイン酸変性ポリプロピレン (商品名: OREVAC CA100、マレイン酸含有率1%、(株) アトフィナ製)

MAN変性EPDM: マレイン酸変性エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (商品名: ロイヤルタフ498、マレイン酸含有率1%、(株) ユニロイヤル製)

#### 【0099】

MSD: 2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン (商品名: ノフマーMSD、日本油脂 (株) 製)

St: スチレン (三菱化学 (株) 製)

H-25B: 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン (商品名: パーヘキサ25B、日本油脂 (株) 製)

BHT: 2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール (商品名: ノクラック2000、大内新興化学 (株) 製)

TEMPO: 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシH-TE

MPO: 2, 2, 6, 6-テトラメチル-5-ヒドロキシピペリジニル-1-オキシ ( (株) ヒュルス製)

MAN: 無水マレイン酸 (日本油脂 (株) 製)

AA: アクリル酸 (和光純薬 (株) 製)

MAA: メタクリル酸 (和光純薬 (株) 製)

UNASS: p-スチレンスルホン酸ナトリウム (商品名: UNASS、旭化成ファインケム (株) 製)

P E M : リン酸エチレングリコールメタクリル酸エステル (商品名: ホスマー M  
: ユニケミカル (株) 製)

Z A A : 酢酸亜鉛 (和光純薬 (株) 製)

D V B : ジビニルベンゼン (和光純薬 (株) 製)

M E G : ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (商品名: ユニオックス 5  
50 : 日本油脂 (株) 製)

### 【0100】

参考例 1 ( $\beta$  プロペニル基ペンダント P P の製造)

P P (密度 0.9、メルトフローレート (J I S K 7210:230℃、  
荷重 2.16 kg) 1.3 g/10 分) 100 部と M S D 5 部と H-25B1 部  
と H-T E M P O 1 部を混合攪拌機で 5 分間混合した後、内径が 30 mm、L/  
D が 30 の二軸型押出機にて、窒素雰囲気下、220℃の温度で熔融混練するこ  
とにより、2-フェニル-1-プロペニル基がペンダントされたポリプロピレン  
樹脂を製造した。

次に、製造したポリオレフィン樹脂を  $^1\text{H-NMR}$  (日本ブルカー (株) 製:  
A V 400 型) にて分析した。

0.8~0.9 ppm; メチルプロトン (B) 3 H (495)、

1.3 ppm; メチレンプロトン (B) 2 H (0)、

2.8 ppm; メチレンプロトン 2 H (1.02)、

4.7 ppm、5.1 ppm; メチレン二重結合のプロトン (A) 2 H (1)

、

7.0~7.2 ppm; ベンゼン環プロトン 5 H (2.54)、

( ) 内の数値は、ピークの相対強度を示す。

### 【0101】

メチレン二重結合のプロトンの積算面積 (A) とポリオレフィン成分のプロピ  
レンから誘導されるメチルプロトン (0.8~0.9 ppm) の積算面積 (B、  
ここではポリオレフィン樹脂がポリプロピレンであるため、メチルプロトンを用  
いる) との比、及びポリオレフィン樹脂成分のプロピレンのモル比 (C、ここ  
では 1 となる。) から、ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中の不飽和二重結合のモル

数 ( $M_b = C \times (A/2) / (B/3)$ ) を求めると、

$$M_b = 1 \times (1/2) / (495/3) = 0.00303$$

となる。

#### 【0102】

ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中の不飽和二重結合のモル数 ( $M_b$ ) と  $\beta$  置換プロペニル基の分子量 ( $M_p$ ) との積 ( $M_d \times M_p$ ) をポリオレフィン樹脂 (ここではポリプロピレン) のモル分子量 ( $M_w$ ) で割る ( $M_d \times M_p / M_w$ ) ことによって、 $\beta$  置換プロペニル基の懸垂量 ( $\beta$  置換プロペニル基の懸垂量 (%) =  $M_d \times M_p / M_w = A \times C \times M_p / (B \times M_w) \times 100$ ) を求めることができる。

ここでは、

$\beta$  置換プロペニル基の懸垂量 (%)

$$= 0.00303 \times 117 / 40 \times 100 = 1.8 \text{ となる。}$$

この 2-フェニル-1-プロペニル基がペンダントされた PE を用いてメルトフローレート、ゲル分率を求めた。その結果を表 1 に示す。

#### 【0103】

参考例 2 ( $\beta$  プロペニル基ペンダント PE の製造)

参考例 1 において、ポリオレフィン樹脂を PE (密度: 0.9、メルトフローレート (JIS K 7210 (190℃、荷重 2.16 kg): 4.0 g/10 分)) に変更すること以外は、参考例 1 と同じ方法で 2-フェニル-1-プロペニル基がペンダントされた PE を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 1 に示す。

#### 【0104】

参考例 3 ( $\beta$  プロペニル基ペンダント EPR 共重合体ゴムの製造)

参考例 1 において、ポリオレフィン樹脂を EPR (メルトフローレート (JIS K 7210: 230℃、荷重 2.16 kg): 3 g/10 分) に、熔融混練温度を 180℃に変更すること以外は、参考例 1 と同じ方法で 2-フェニル-1-プロペニル基がペンダントされた EPR を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 1 に示す。

## 【0105】

参考例 4 ( $\beta$ プロペニル基ペンダント EPDM の製造)

参考例 1 において、ポリオレフィン樹脂を EPDM (メルトフローレート (JIS K 7210: 230℃、荷重 2.16 kg) : 0.4 g/10 分) に、溶融混練温度を 180℃ に変更すること以外は、参考例 1 と同じ方法で 2-フェニル-1-プロペニル基がペンダントされた EPDM を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 1 に示す。

## 【0106】

【表 1】

			参考例			
			1	2	3	4
配合成分 (部)	ポリオレフィン樹脂	PP	100			
		PE		100		
		EPR			100	
		EPDM				100
	付加開裂型連鎖移動剤	MSD	5	5	5	5
	ラジカル重合開始剤	H-25B	1	1	1	1
	ラジカル捕捉剤	H-TEMPO	1	1	1	1
溶融混練温度 (℃)			220	220	180	180
$\beta$ 置換プロペニル基含有樹脂の物性		MFR (g/10分)	12	2.4	2.3	0.4
		ゲル分率 (%)	0	6	2	4
		導入率 (%)	0.9	1.8	1.6	1.9

## 【0107】

実施例 1 (酸が懸垂されたグラフト共重合体の製造と性能)

参考例 1 で合成した  $\beta$ プロペニル基ペンダント PP 100 部と MAN 5 部とを混合攪拌機で 5 分混合した後、内径が 30 mm、L/D が 30 の二軸型押出機にて、窒素雰囲気下、290℃ の温度で溶融混練することにより、ポリ無水マレイン酸がグラフトされた PP からなるグラフト共重合体を製造した。

次に、製造したグラフト共重合体を  $^1\text{H-NMR}$  (日本ブルカー (株) 製: AV400型) にて分析した。

- 0.8~0.9 ppm; メチルプロトン (b) 3H (557.8)、
  - 1.3 ppm; メチレンプロトン (b) 2H (0)、
  - 2.8 ppm; メチレンプロトン 2H (1.02)、
  - 3.7 ppm; メチンプロトン (b) 2H (1)、
  - 7.0~7.2 ppm; ベンゼン環プロトン 5H (2.54)、
- ( ) 内の数値は、ピークの相対強度を示す。

#### 【0108】

メチンプロトンの積算面積 (a) とポリオレフィン成分のプロピレンから誘導されるメチルプロトン (0.8~0.9 ppm) の積算面積 (b、ここではポリオレフィン樹脂がポリプロピレンであるため、メチルプロトンを用いる) との比、及びポリオレフィン樹脂成分のプロピレンのモル比 (c、ここでは1となる) から、ポリオレフィン樹脂成分1モル中のメチンのモル数 ( $M_m = c \times (a/2) / (b/3)$ ) を求めると、

$$M_m = 1 \times (1/2) / (557.8/3) = 0.00269$$

となる。

#### 【0109】

ポリオレフィン樹脂成分1モル中のメチンのモル数 ( $M_m$ ) と  $\beta$ 置換プロピル基の分子量 ( $M_q$ ) との積 ( $M_m \times M_q$ ) をポリオレフィン樹脂 (ここではポリプロピレン) のモル分子量 ( $M_w$ ) で割る ( $M_m \times M_q / M_w$ ) ことによって、 $\beta$ 置換プロピル基の懸垂量 ( $\beta$ 置換プロピル基の懸垂量 (%) =  $M_m \times M_q / M_w = \{a \times c \times M_q / (b \times M_w)\} \times 100$ ) を求めることができる。

ここでは、

$\beta$ 置換プロピル基の懸垂量 (%)

$$= 0.00269 \times 117 / 40 \times 100 = 0.8 \text{ となる。}$$

これを用いてメルトフローレート、ゲル分率、酸の量、反応率を求めた。

また、このグラフト共重合体を  $220^\circ\text{C}$ 、 $10\text{MPa}$  で2分間加熱圧縮成形して、厚さ2mm、一辺80mmの正方形プレート状の成形品を成形した後、密着

性、耐傷つき性、引っ張り特性を評価し、その結果を表2に示す。

【0110】

(実施例2)

実施例1において、さらにH-25B1部を追加添加し、そして溶融・混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は、実施例1と同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされたPPからなるグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表2に示す。

【0111】

(実施例3)

実施例2において、MAN量を5部から0.1部に変更し、さらにH-25B1部を追加添加し、そして溶融混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされたPPからなるグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表2に示す。

【0112】

(実施例4)

実施例2において、MAN量を5部から30部に変更し、さらにH-25B1部を追加添加し、そして溶融混練する温度を290℃から220℃にしたこと以外は同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされたPPからなるグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表2に示す。

【0113】

【表 2】

			実施例				比較例 1
			1	2	3	4	
配合成分 (部)	ポリオレフィン 樹脂	参考例 1 ( $\beta$ 置換プロピル基 含有樹脂)	100	100	100	100	—
		PP	—	—	—	—	100
	酸を有する ビニルモノマー	MAN	5	5	0.1	30	5
	ラジカル 重合開始剤	H-25B	—	1	1	1	1
熔融混練温度 (°C)			290	220	220	220	220
酸を有する グラフト共重合体の物性		MFR(g/10分)	20	27	2.0	1.2	46
		ゲル分率(%)	0	0	4	8	0
		$\beta$ 置換プロピル基 含有量(%)	0.5	0.8	0.4	0.9	—
		酸の含有量(%)	1.75	3.20	0.14	17.4	0.42
		反応率(%)	35	64	70	58	8
酸を有する グラフト共重合体の 性能	硬度	ショアD (JISA)	70	71	70	72	71
	密着性	剥離強度(N/mm)	11	13	5	15	5
	耐傷つき性	耐スクラッチ(N)	1.3	1.5	0.5	2.0	0.2
		耐エリクセン(N)	9.0	9.0	8.8	9.2	8.0
		耐摩耗(点)	4	4	4	4	4
	引張特性	最大応力(MPa)	34	35	32	37	28
		伸び(%)	660	600	660	680	580

## 【0114】

## (実施例 5)

実施例 2 において、ポリ無水マレイン酸がグラフトされた PP を得る際、さらに H-25B 10 部を追加添加し、そして熔融混練する温度を 290°C から 220°C にしたこと以外は同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされた PP からなるグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 3 に示す。

## 【0115】

## (実施例 6)

実施例 2 において、MAN 5 部を AA 5 部にしたこと以外は同様の方法でポリ  
アクリル酸がグラフトされた PP からなるグラフト共重合体を得、そして同様に  
各種評価を行った。その結果を表 3 に示す。

【0116】

(実施例 7)

実施例 2 において、MAN 5 部を MA 5 部にしたこと以外は同様の方法でポ  
リメタクリル酸がグラフトされた PP からなるグラフト共重合体を得、そして同  
様に各種評価を行った。その結果を表 3 に示す。

【0117】

(実施例 8)

実施例 2 において、MAN 5 部を UNASS 5 部にしたこと以外は同様の方法  
でポリ p-スチレンスルホン酸ナトリウムがグラフトされた PP からなるグラフ  
ト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 3 に示す。

【0118】

(実施例 9)

実施例 2 において、MAN 5 部を PEM 5 部にしたこと以外は同様の方法でポ  
リリン酸エチレングリコールメタクリル酸エステルがグラフトされた PP からな  
るグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 3 に示  
す。

【0119】



【表 3】

			実施例				
			5	6	7	8	9
配合成分 (部)	$\beta$ 置換プロピニル基 含有樹脂	参考例 1	100	100	100	100	100
	酸を有する ビニルモノマー	MAN	5	—	—	—	—
		AA	—	5	—	—	—
		MAA	—	—	5	—	—
		UNSS	—	—	—	5	—
		PEM	—	—	—	—	5
	ラジカル重合開始剤	H-25B	10	1	1	1	1
熔融混練温度 (°C)			220	220	220	220	220
酸を有する グラフト共重合体の物性		MFR (g/10分)	20	22	20	21	21
		ゲル分率 (%)	0	0	0	0	0
		$\beta$ 置換プロピニル基 含有量 (%)	0.9	0.8	0.8	1.7	1.6
		酸の含有量 (%)	3.90	2.60	2.40	2.40	2.60
		反応率 (%)	78	52	48	48	52
酸を有する グラフト共重合体の 性能	硬度	ショアD (JISA)	71	72	71	72	71
	密着性	剥離強度 (N/mm)	13	12	12	11	12
	耐傷つき性	耐スクラッチ (N)	1.8	1.7	1.7	1.6	1.7
		耐エリクセン (N)	9.0	9.0	9.1	9.0	9.1
		耐摩耗 (点)	4	4	4	4	4
	引張特性	最大応力 (MPa)	36	34	34	34	34
		伸び (%)	600	680	670	680	680

## 【0120】

## (実施例 10)

実施例 2 において、 $\beta$ プロピニル基ペンダント P P 1 0 0 部のかわりに、参考例 2 で製造した  $\beta$ プロピニル基ペンダント P E 1 0 0 部にしたこと以外は同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされた P E からなるグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 4 に示す。

## 【0121】

## (実施例 11)

実施例 2 において、 $\beta$ プロピニル基ペンダント P P 1 0 0 部のかわりに、参考

例 3 で製造した  $\beta$  プロペニル基ペンダント E P R 1 0 0 部にしたこと以外は同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされた E P R からなるグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0122】

(実施例 12)

実施例 2 において、 $\beta$  プロペニル基ペンダント P P 1 0 0 部のかわりに、参考例 4 で製造した  $\beta$  プロペニル基ペンダント E P D M 1 0 0 部にしたこと以外は同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされた E P D M からなるグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0123】

(実施例 13)

実施例 2 において、さらに S t 5 部を追加添加したこと以外は、同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされた P P からなるグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0124】

(実施例 14)

実施例 2 において、さらに B H T 1 部を追加添加したこと以外は、同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされた P P からなるグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0125】

【表 4】

			実施例				
			10	11	12	13	14
配合成分 (部)	β置換 プロベニル基 含有樹脂	参考例 1	—	—	—	100	100
		参考例 2	100	—	—	—	—
		参考例 3	—	100	—	—	—
		参考例 4	—	—	100	—	—
	酸を有する ビニルモノマー	MAN	5	5	5	5	5
	モノマー	St	—	—	—	5	—
	ラジカル捕捉剤	BHT	—	—	—	—	1
	ラジカル重合開始剤	H-25B	1	1	1	1	1
溶融混練温度 (°C)			220	220	220	220	220
酸を有する グラフト共重合体の物性		MFR (g/10分)	1.8	2.1	0.2	23	24
		ゲル分率(%)	6	3	6	0	0
		β置換プロベニル基 含有量(%)	1.6	1.6	1.7	0.8	0.7
		酸の含有量(%)	2.70	3.00	3.10	3.85	3.05
		反応率(%)	54	60	62	77	61
酸を有する グラフト共重合体 の性能	硬度	ショアD (JISA)	(55)	(55)	(55)	72	71
	密着性	剥離強度(N/mm)	12	15	16	13	12
	耐傷つき性	耐スクラッチ(N)	1.7	1.0	1.4	1.8	1.7
		耐エリクセン(N)	2.5	1.0	1.0	9.0	9.1
		耐摩耗(点)	4	2	2	4	4
	引張特性	最大応力(MPa)	17	1.5	6.2	34	34
		伸び(%)	420	760	1100	600	600

## 【0126】

(実施例 15)

実施例 2 において、さらに TEMPO 1 部を追加添加したこと以外は、同様の方法で無水マレイン酸がグラフトされた PP からなるグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 5 に示す。

## 【0127】

(実施例 16)

実施例 2 において、さらに St 5 部、H-TEMPO 1 部を追加添加したこと

以外は、同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされたPPからなるグラフト共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表5に示す。

【0128】

【表5】

			実施例	
			15	16
配合成分 (部)	$\beta$ 置換プロピル基含有樹脂	参考例 1	100	100
	酸を有するビニルモノマー	MAN	5	5
	モノマー	St	—	1
	ラジカル捕捉剤	TEMPO	1	—
		H-TEMPO	—	1
	ラジカル重合開始剤	H-25B	1	1
溶融混練温度 (°C)			220	220
酸を有する グラフト共重合体の物性		MFR(g/10分)	24	20
		ゲル分率(%)	0	0
		$\beta$ 置換プロピル基含有量(%)	1.7	1.6
		酸の含有量(%)	3.90	3.95
		反応率(%)	78	79
酸を有する グラフト共重合体の 性能	硬度	ショアD (JISA)	71	71
	密着性	剥離強度(N/mm)	13	13
	耐傷つき性	耐スクラッチ(N)	1.9	1.8
		耐エリクセン(N)	9.1	9.1
		耐摩耗(点)	4	4
	引張特性	最大応力(MPa)	36	35
		伸び(%)	690	600

【0129】

実施例 17 (グラフト共重合体組成物の製造)

実施例 2 において得られたグラフト共重合体 30 部と実施例 12 において得られたグラフト共重合体 70 部とを 75 cc のバンバリーミキサー ( (株) 東洋精機製作所製: BH-75) にて 100 rpm、10 分間溶融混練することにより、グラフト共重合体組成物を製造した。

また、このグラフト共重合体組成物を 220°C、10 MPa で 2 分間加熱圧縮

成形して、厚さ 2 mm、一辺 80 mm の正方形プレート状の成形品を成形した後、メルトフローレート（230℃、荷重 10 kg）、密着性、耐傷つき性、引っ張り特性を評価し、その結果を表 6 に示す。

**【0130】**

（実施例 18）

実施例 17 において、実施例 2 において得られたグラフト共重合体 30 部のかわりに PP 30 部を用いた以外は実施例 17 と同様の方法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 6 に示す。

**【0131】**

（実施例 19）

実施例 17 において、実施例 12 において得られたグラフト共重合体 70 部のかわりに PP 70 部を用いた以外は実施例 17 と同様の方法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 6 に示す。

**【0132】**

（実施例 20）

実施例 17 において、実施例 12 において得られたグラフト共重合体 70 部のかわりに EPDM 70 部を用いた以外は実施例 17 と同様の方法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 6 に示す。

**【0133】**

【表 6】

			実施例				比較例 2
			17	18	19	20	
配合成分 (部)	グラフト 共重合体	実施例2 (PP)	30	-	30	30	-
		実施例12 (EPDM)	70	70	-	-	-
		MAN変性PP	-	-	-	-	30
		MAN変性EPDM	-	-	-	-	-
	ポリオレフィン 樹脂	PP	-	30	70	-	70
		EPDM	-	-	-	70	-
	金属イオン	20%ZAA水溶液	-	-	-	-	-
	架橋剤	H-25B	-	-	-	-	-
	架橋助剤	DVB	-	-	-	-	-
滑剤	MEG	-	-	-	-	-	
酸を有する グラフト共重合体 組成物の性能	MFR	MFR (g/10分)	0.3	1.0	35	1.2	30
	硬度	ショアD (JISA)	(87)	(86)	70	(86)	70
	密着性	剥離強度 (N/mm)	16	12	7	10	2
	耐傷つき性	耐スクラッチ (N)	3.0	2.0	1.0	1.8	0.3
		耐エリクセン (N)	1.0	1.0	9.0	0.8	9.0
		耐摩耗 (点)	3	3	4	3	4
	引張特性	最大応力 (MPa)	9.0	8.5	23.3	8.3	31.0
		伸び (%)	600	620	550	650	500

## 【0 1 3 4】

## (実施例 2 1)

実施例 1 7 において、実施例 2 において得られたグラフト共重合体 3 0 部のかわりに実施例 1 2 において得られたグラフト共重合体組成物 3 0 部を、実施例 1 2 において得られたグラフト共重合体 7 0 部のかわりに E P D M 7 0 部を用いた以外は実施例 1 7 と同様の方法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 7 に示す。

## 【0 1 3 5】

## (実施例 2 2)

実施例 1 7 において、実施例 1 2 において得られたグラフト共重合体 7 0 部を  
実施例 1 2 において得られたグラフト共重合体 3 0 部と E P D M 4 0 部に変更した  
以外は実施例 1 7 と同様の方法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて  
成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 7 に示す。

## 【0136】

## (実施例 23)

実施例 17 において、実施例 2 において得られたグラフト共重合体 30 部を P P 30 部に、実施例 12 において得られたグラフト共重合体 70 部を実施例 12 において得られたグラフト共重合体 30 部と EPDM 40 部に変更した以外は実施例 17 と同様の方法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。

その結果を表 7 に示す。

## 【0137】

## (実施例 24)

実施例 23 において得られたグラフト共重合体組成物に、さらに 20% の Z A A 水溶液 9 部を追加添加してグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 7 に示す。

## 【0138】

## (実施例 25)

実施例 24 において得られたグラフト共重合体組成物に、さらに H-25B0 . 5 部を追加添加してグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 7 に示す。

## 【0139】

【表 7】

			実施例				
			21	22	23	24	25
配合成分 (部)	グラフト 共重合体	実施例2 (PP)	—	30	—	—	—
		実施例12 (EPDM)	30	30	30	30	30
		MAN変性PP	—	—	—	—	—
		MAN変性EPDM	—	—	—	—	—
	ポリオレフィン 樹脂	PP	—	—	30	30	30
		EPDM	70	40	40	40	40
	金属イオン	20%ZAA水溶液	—	—	—	9	9
	架橋剤	H-25B	—	—	—	—	0.5
	架橋助剤	DVB	—	—	—	—	—
	滑剤	MEG	—	—	—	—	—
酸を有する グラフト共重合体組 成物の性能	MFR	MFR (g/10分)	2.7	0.8	1.5	1.2	1.1
	硬度	ショアD (JISA)	(55)	(86)	(87)	(87)	(87)
	密着性	剥離強度 (N/mm)	8	11	9	9	9
	耐傷つき性	耐スクラッチ (N)	1.0	1.4	1.2	1.4	1.6
		耐エリクセン (N)	1.0	1.0	1.0	1.4	1.6
		耐摩耗 (点)	2	3	3	3	3
	引張特性	最大応力 (MPa)	6.0	8.5	8.4	9.0	9.2
		伸び (%)	1200	650	670	620	590

【0140】

(実施例 26)

実施例 25 において得られたグラフト共重合体組成物に、さらに DVB 0.3 部を追加添加してグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 8 に示す。

【0141】

(実施例 27)

実施例 26 において得られたグラフト共重合体組成物に、さらに MEG 5 部を追加添加してグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 8 に示す。

【0142】



【表 8】

			実施例		比較例 3
			26	27	
配合成分 (部)	グラフト 共重合体	実施例2 (PP)	－	－	－
		実施例12 (EPDM)	30	30	－
		MAN変性PP	－	－	－
		MAN変性EPDM	－	－	30
	ポリオレフィン 樹脂	PP	30	30	30
		EPDM	40	40	40
	金属イオン	20%ZAA水溶液	9	9	9
	架橋剤	H-25B	0.5	0.5	0.5
	架橋助剤	DVB	0.3	0.3	0.3
滑剤	MEG	－	5	5	
酸を有する グラフト共重合体 組成物の性能	MFR	MFR(g/10分)	1.0	1.4	2.3
	硬度	ショアD (JISA)	(87)	(87)	(87)
	密着性	剥離強度(N/mm)	9	8	2
	耐傷つき性	耐スクラッチ(N)	1.6	1.8	0.3
		耐エリクセン(N)	1.8	2.5	1.0
		耐摩耗(点)	3	4	4
	引張特性	最大応力(MPa)	9.4	9.4	9.0
		伸び(%)	550	550	560

## 【0143】

## (比較例 1)

PP (密度0.9、メルトフローレート (JIS K 7210:230℃、荷重2.16kg) 1.3g/10分) 100部、MAN5部、H-25B0.5部を混合攪拌機で5分混合した後、内径が30mm、L/Dが30の二軸型押出機で熔融混練 (窒素雰囲気下、220℃) することにより、ポリ無水マレイン酸が直接グラフトされたPPからなるグラフト共重合体を得、そして各種評価を行った。その結果を表2に示す。

## 【0144】

## (比較例 2)

実施例20において、実施例2で得られたグラフト共重合体30部のかわりに、MAN変性PP30部を用いた以外は実施例20と同様の方法でグラフト共重

合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 6 に示す。

#### 【0145】

(比較例 3)

実施例 26 において、実施例 12 で得られたグラフト共重合体 30 部のかわりに、MAN 変性 EPDM 30 部を用いた以外は実施例 26 と同様の方法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 8 に示す。

#### 【0152】

実施例 2 と比較例 1 との比較 (表 2) から、ポリ無水マレイン酸をグラフト化してグラフト共重合体を得る反応において、通常の PP を原料とする場合と比較して、本発明のポリ無水マレイン酸がグラフトされた PP は、無水マレイン酸含有量が高くなること、そしてその密着性、耐傷つき性に優れることが明らかとなった。

#### 【0153】

また、実施例 3 と比較例 1 との比較 (表 2) から、通常の PP を原料とする場合と比較して、本発明のポリ無水マレイン酸がグラフトされた PP は、酸の導入量が低いにも関わらずグラフト共重合体の密着性、耐傷つき性は同等以上であることから、本発明のグラフト共重合体はポリオレフィン樹脂セグメントに直接ポリマレイン酸がグラフトしているのではなく、 $\beta$ 置換プロピル基を介している構造となっているために、性能が向上したことがうかがえる。

#### 【0154】

また、実施例 19 と比較例 2 との比較 (表 6) から、市販の無水マレイン酸変性 PP と比較して、本発明のポリ無水マレイン酸基がグラフトされた PP からなるグラフト共重合体は、密着性及び耐傷つき性に優れることが明らかとなった。

#### 【0155】

さらに、実施例 27 と比較例 3 との比較 (表 8) から、特公平 2-51455 号公報に記載されている市販の無水マレイン酸変性 EPDM と比較して、本発明の無水マレイン酸がグラフトされた EPDM を改良剤として用いると、得られる

樹脂組成物の密着性及び耐傷つき性に優れることが明らかとなった。

【0156】

【発明の効果】

本発明のグラフト共重合体、それを含む組成物、並びにそれらの成形体は、 $\beta$ 置換プロピル基を介せずに酸が懸垂された構造を有するグラフト共重合体、それを含む組成物、並びにその成形体と比較して、密着性及び耐傷つき性に優れている。

また本発明のグラフト共重合体組成物の製造方法によれば、グラフト反応性時における分子量の変化が少なく、かつ酸のグラフト量が多いグラフト共重合体を得ることが可能である。

また本発明のポリオレフィン樹脂セグメントがポリプロピレン系樹脂セグメントであるグラフト共重合体及びポリオレフィン樹脂セグメントがオレフィン系エラストマーセグメントであるグラフト共重合体を含有するグラフト共重合体組成物及びその成形体は、成形性とゴム物性とが両立できるポリオレフィン系熱可塑性エラストマーとして非常に有用であり、かつその組成物は密着性及び耐傷つき性に優れている。

また本発明のグラフト共重合体組成物は、部分的に架橋することによって、さらに密着性及び耐傷つき性を向上させることができる。

また本発明のグラフト共重合体組成物に、さらに滑剤を含有させことによって、密着性及び耐傷つき性を一層向上させることが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極性材料との接着性や耐傷つき性に優れるグラフト共重合体、それを含む組成物およびその成形体、並びにその製造方法を提供する。

【解決手段】  $\beta$ 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂と、酸を有するビニルモノマーとを反応させることによって、酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントが $\beta$ 置換プロピル基を介してポリオレフィン樹脂セグメントの分子鎖中に懸垂された構造を有するグラフト共重合体を得、さらにそれを含むグラフト共重合体組成物及びその成形体を得る。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 1 3 6 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 3 4 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 1 月 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都渋谷区恵比寿四丁目 2 0 番 3 号

氏 名

日本油脂株式会社